(54) VINYL CHLORIDE RESIN C

OSITION (19) JP

(11) 1-215845 (A)

(43) 29.8.19

(21) Appl. No. 63-40393 (22) 23.2.1988

(71) NIPPON ZEON CO LTD (72) YUKIHIRO OGAWA(3)

(51) Int. Cl<sup>4</sup>. C08L27/06,C08K5/09

PURPOSE: To provide a resin composition for powder molding, free of mold staining, easily releasable from a mold and excellent in fogging resistance, by mixing a vinyl chloride resin with a plasticizer, a salt of a specified acid and a polyacrylic acid compound in a specified mixing ratio.

CONSTITUTION: A powdery vinyl chloride resin composition is produced by mixing 100pts.wt. vinyl chloride resin (A) with 0.1~5pts.wt. zinc or barium salt (B) of an acid selected from among a 5~8C fatty acid, an aromatic organic acid and naphthenic acid (e.g., zinc caprylate or barium benzoate), 0.1~10pts.wt. polyacrylic acid compound (C) (e.g., tin-containing polyethyl acrylate) and necessary additives (D) such as a plasticizer (e.g., tri-n-octyl trimellitate) and a stabilizer. This resin composition can be suitably used for, for example, powder flash molding and powder rotation molding for molding a facing of, e.g., an automobile interior furnishing.

# (54) VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION

(11) 1-215846 (A)

(43) 29.8.1989 (19) JP

(21) Appl. No. 63-41022 (22) 24.2.1988

(71) MITSUBISHI RAYON CO LTD (72) KAZUO KISHIDA(2)

(51) Int. Cl4. C08L27/06

PURPOSE: To obtain a vinyl chloride resin composition improved in processability such as gelation characteristics and a tendency to deposit on the wall of a vessel, gloss transparency, etc., by mixing a (co)polymer based on vinyl chloride units with a specified two-stage acrylic polymer as a processing aid in a speci-

fied mixing ratio.

CONSTITUTION: A two-stage polymer is produced by polymerizing 15~1pt.wt. at least one acrylic ester (e.g., ethyl acrylate) in the presence of 85~99pts.wt. methyl methacrylate (co)polymer composed of at least 60wt.% methyl methacrylate units. 100pts.wt. vinyl (co)polymer composed of at least 80wt.% vinyl chloride units is mixed with 0.05~25pts.wt. said two-stage polymer as a processing aid to produce a vinyl chloride resin composition. This composition may be further mixed with, optionally, a stabilizer, a lubricant, etc. The obtained resin composition can be suitably used in the production of a film,

# (54) FLUORORUBBER COMPOSITION

(11) 1-215847 (A) (43) 29.8.1989 (19) JP

(21) Appl. No. 63-41553 (22) 24.2.1988

(71) TORAY SILICONE CO LTD (72) MASAYUKI SAITO(2)

(51) Int. Cl<sup>4</sup>. C08L27/12

PURPOSE: To provide a fluororubber composition excellent in roll workability in kneading, mold releasability in molding, etc. and low in the percentage defective moldings, by mixing a fluororubber with a cured silicone product of a controlled particle diameter and a curing agent in a specified mixing ratio.

CONSTITUTION: 100pts.wt. fluororubber (A) (e.g., chlorotrifluoroethylene/ vinylidene fluoride copolymer rubber) is homogeneously mixed with  $0.1 \sim 30$  pts.wt. cured silicone product (B) of a mean particle diameter  $\leq 100 \mu m$  (e.g., additioncurable silicone rubber of fluorosilicone rubber) and a curing agent (C) (e.g., hexamethylenediamine carbamate or benzoyl peroxide) in an amount sufficient to cure component A to produce a fluororubber composition.

# ⑩ 日本国特許庁(JP) ⑩ 特許出願公開

#### ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平1-215846

@Int. Cl.4

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成1年(1989)8月29日

C 08 L 27/06

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

60発明の名称

塩化ビニル系樹脂組成物

②特 顧 昭63-41022

願 昭63(1988) 2月24日 22出

個発 明 者 個発 明 者

70代 理 人

夫 湿 \_ 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内

@発 明 兼田 正 弘

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内

勿出 願 人 三菱レイヨン株式会社

北

弁理士 吉沢 敏夫

**B** 

井

東京都中央区京橋2丁目3番19号

# 1. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂組成物

### 2. 特許請求の範囲

少なくとも80重量%が塩化ビニル単位から 構成される塩化ビニル(共)重合体(1)100 重量部に対し、少なくとも60重量%がメチル メタクリレート単位から構成されるメチルメタ クリレート(共)重合体(A)85~99重量部 の存在下に、少なくとも1種のアクリル酸エス テル(B)1~15重量部を(A)および(B)成分 の合計量が100重量部となるように重合して 得られる二段重合体(II) 0.05~25重量部を 配合してなる塩化ビニル系樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は塩化ビニル樹脂に対する分散性が良 好な特定の二段重合体を加工助剤として配合し た塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

## (従来の技術)

塩化ビニル樹脂は物理的および化学的に優れ た特性を有するためフイルム、シート、ポトル 等の硬質製品に、あるいは床材料、電線被覆等 の軟質製品の用途分野において広く用いられて いるが、加工性に劣るという欠点を有している。 かかる塩化ビニル樹脂の加工性を改良する方 法として、例えば優位量のメチルメタクリレー トと劣位量のアルキルアクリレートとからなる 共重合体成分 (A) の優位量とポリメチルメタク リレート成分(B)の劣位量を成分(A)、成分(B) の順に、もしくは成分 (B)、成分 (A) の順に重 合して得られる二段重合体を加工助剤として塩 化ビニル樹脂に配合した塩化ビニル系樹脂組成 物が特公昭52-1745号公報、特公昭52 - 1 7 4 6 号公報、特公昭 5 3 - 2 8 9 8 号公 戦等化提案されている。

## (発明が解決しようとする問題点)

しかるに上記提案される樹脂組成物は塩化ビ ニル樹脂が有する特性を低下させず、塩化ビニ

(1)

特開平 1-215846(2)

ル樹脂のゲル化を促進し加工性の優れた樹脂組成物であり、これから得られる成形品の製面状態、透明性および2次加工性を優れたものの、軟質塩化ビニル樹脂とごとができるものの、軟質塩化ビニル樹脂を出て、では特にヘンシェルミキサーの混合中に分散不良を起こし、みられる成形品の表面に大が火力を表生し、又光沢の大点を有する。

(問題点を解決するための手段)

(3)

また本発明における二段重合体(I)は上述したメテルメタクリレート(共)重合体(A)の存在下に(B)成分を順次重合して得られる二段重合体である。以下に二段重合体(B)について詳述する。

 すなわち本発明は、少なくとも80重量%が塩化ビニル単位から構成される塩化ビニル(共)重合体(1)100重量部に対し、少なくとも60重量%がメテルメタクリレート単位から構成されるメテルメタクリレート(共)重合体(A)85~99重量部の存在下に、少なくとも1種のアクリル酸エステル(B)1~15重量部を(A)および(B)成分の合計量が100重量部となるように重合して得られる二段重合体(B)0.05~25重量部を配合してなる塩化ビニル系樹脂組成物である。

本発明における塩化ビニル(共)重合体(I) とは塩化ビニル単独重合体あるいは塩化ビニル および20重量%までのこれと共重合可能な の単量体との共重合体であり、これら重合体お よび共重合体は単独で、あるいは2種以上混合 して用いることができる。共重合可能なレン 量体としては、例えば酢酸ビニル、エチレン、 プロピレン、ヌチレン、アルキル(メタ)アク リレート等が用いられる。

(4)

ル化合物;アクリロニトリルおよびメタクリロニトリル等のようなシアン化ビニル化合物お挙げられ、これらは最終目的に応じて1種あるいは2種以上組合せて用いることができる。なお共重合可能な他の単量体の共重合量が40重量%を超える場合には(A)成分としての本来の加工特性に及ぼす効果が認められない他に、成形品の扱ったのク如等が見られ好ましくない。

また(A) 成分の構成成分としてジビニルペン ゼン、ナリルメタクリレート等の多官能性単量 体を使用してもよく、その使用量は20重量% 以下が好ましい。

二段重合体(II) 1 0 0 重量部中の(A) 成分の 組成割合は 8 5 ~ 9 9 重量部、好ましくは 8 5 ~ 9 7 重量部である。この組成割合が 8 5 重量 部未満では塩化ビニル樹脂との分散性が損なわ れると共に、加工性の改良効果も小さいものと なる。また 9 9 重量部を超える場合には未ゲル 化物が発生し、成形品の表面特性が劣る傾向に

(6)

ある。

本発明における上記 (B) 成分を構成する アクリル酸エステルとしてはエチルアクリレート、 フテルアクリレート、 2 ーエチルヘキシルアクリレート、 ンクロヘキシルアクリレートおよび ペンジルアクリレート 等が挙げられる。

二段重合体(II) 1 0 0 重量部中の(B)成分の(7)

より二段構造を形成させるには二段目の重合時に乳化剤を新たに添加せず重合を進め (B) 成分の単独重合体の形成を実質的に抑えることが望ましい。

また、重合開始剤としては水裕性、抽溶性の単独系または酸化還元系のものであればよく、例えば通常の過硫酸塩などの無機開始剤、または有機過酸化物、ナゾ化合物等を単独で用いる

本発明における二段重合体 (II) は上記メチルメタクリレート (共)重合体 (A) の存在下に(B) 成分を順次重合することにより容易に得られるものである。重合方法としては、例えば乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法等を適宜用いることができ、この中でも乳化重合法の適用が好ましいものである。

二段重合体(II)の製造に際して乳化重合法に (8)

か、あるいは上記化合物と亜硫酸塩、亜硫酸水 素、チオ硫酸塩、第一金属塩、ナトリウムホル ムアルデヒドスルホキシレート等を組合わせ、 レドックス系開始剤として用いることもできる。 開始剤として好ましい過硫酸塩は過硫酸ナトリ ウム、週硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等 であり、また有機過酸化物としては、 t ー ブチ ルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキ シド、過酸化ペンソイル、過酸化ラウロイル等 である。

二段重合体(B)の避元粘度は特に規制しなくても本発明の効果を損うことはないが、連鎖移動剤の使用、重合温度の調整等で任意に調整可能である。

本発明における二段重合体(II)を、例えば乳化重合法により得る場合には乳化重合終了後得られたエマルジョンラテックスを冷却し、しかる後塩化アルミニウム等の電解質により硬析、固化し、さらに延過、洗浄、乾燥して得ることができる。

(9)

特開平 1-215846(4)

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は上記塩化ビニル(共)重合体(l)100重量部に対し、上述した如き機成からなる二級重合体(ll)を0.05~25重量部、好ましくは0.05~15重量部配合してなるものであり、この配合割合が上配範囲を外れる場合には加工性の改良効果が小さく、またこの組成物を用いフィルム等に成形した場合に光沢の欠如等が生じ品質上好ましくない。

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は所定量の 上配塩化ビニル(共)重合体(I)と二段重合体 (II)を例えばヘンシエルミキサー、リポンプレ ンダー等で混合したものを押出機、ミキシング ロール等により混練成形加工することによって 得ることができる。

なお本発明の塩化ビニル系樹脂組成物には必要に応じて、有機錫化合物、金属石鹼類として鉛系、ベリウム系、亜鉛系、その他エポキシ系化合物等の安定剤、ステアリン酸エステルワックス、バラフインワックス、ステアリルアルコ

(11)

◎:付着しない

〇:ほとんど付着しない

△:やや付着する

×:かなり付着する

### 軟 質 分 散 性 :

6インチロールを用い、混練温度160℃、ロール間隔1㎜、試料100gにて混練を5分間行い、その試料を170℃で5分間ブレスし、得られた厚み2㎜の試料を用いて軟質分散性を判定した。判定表示は次の通りである。

②:良好

〇:やや良好

△:やや不良

x:不良

テストロールへの付着性:

6 インチロールを用い、混練温度190℃、ロール関隔1mm、試料100ヶにて混練を5分間行い、熱型性を判定した。判定表示は次の通りである。

ール等の移剤、フタル酸エステル類、リン酸エステル類、脂肪酸エステル類、エポキシ系等の可避剤、ABB樹脂、MBB樹脂等の耐衝撃性改良剤、カーボンプラック、酸化チタン等の着色剤、炭酸カルシウム、アスペスト等の充填剤、炭酸アンモニウム、重炭酸ソーダ等の無機発泡剤、ニトロ系発泡剤、スルホヒドラジド系発泡剤、アソ系発泡剤等の有機発泡剤を配合してもよい。

#### (実施例)

以下実施例により本発明を具体的に説明する。 各実施例、比較例中「部」とあるのは「重量部」 を示す。また物性の評価法は下記の方法によっ た。

#### 器壁への付着性:

軟質分散性テストを行った配合のものを用い、140℃までヘンシェルミキサーで昇温し、器壁への付着性を判定した。判定表示は次の通りである。

(12)

◎:付着しない

〇:ほとんど付着しない

△:やや付着する

×:かなり付着する

## 光択:

軟質分散性テストに供した厚み2mmの試料の表面の光沢を肉眼判定した。判定表示は次の通りである。

**〇:良好** 

〇:ヤヤ良好

Δ: 中中不良

×:不良

# 透明性:

軟質分散性テストに供した厚み2mmの試料をJIS K-6715により積分球へーズメーターを用い全光線透過率および最価を制定した。

# ゲル化特性:

温度170℃、回転数30 r. p. m.、試料充填量50g、予熱 5′分の条件でブラベンダー

(14)

特閉平 1-215846(5)

プラスチョーダーを用いて側定したときの最大トルク M max (以 - m )および M max に到るまでの時間 T max (分)を示した。 T max の値の小さい程グル化が速い。

# 二段重合体(Ⅱ-1)の製造:

化粉末状の二段重合体(Ⅱ~3)を得た。

( 15 )

# 二段重合体( 11-4 )の製造:

二段重合体(『-1)の製造において、(A) 成分として用いたメチルメタクリレート80部およびブチルアクリレート15部の代りにメチルメタクリレート70部およびエチルアクリレート15部を用い、且つ(B) 成分としてブチルアクリレート15部を用いる以外は二段重合体(『-1)の製造と何に最大の二段重合体(『-4)を得た。比較重合体(C-1)の製造:

合体を分取した袋洗浄、脱水、および乾燥の各 処理を行ない粉末状の二段重合体( ▮ − 1 )を 待た。

# 二段組合体(1-2)の製造:

二段重合体(『-1)の製造において、(A)成分として用いた混合物の代りにメテルメタクリレート80部、エチルアクリレート15部およびターシャリドデシルメルカブタン0.1部を用い、且つ(B)成分としてプチルアクリレート5部を用いる以外は二段重合体(『-1)の製造と同じ条件で製造し、最終的に粉末状の二段重合体(『-2)を得た。

# 二段重合体(1-3)の製造:

二段重合体( I - 1 ) の製造において、 (A) 成分として用いたメチルメタクリレート 8 0 部 およびプチルアクリレート 1 5 部の代りにメチルメタクリレート 7 5 部およびエチルアクリレート 1 5 部を用い、且つ (B) 成分としてプチルアクリレート 1 0 部を用いる以外は二級重合体( I - 1 ) の製造と同じ条件で製造し、最終的 ( I6 )

スを撹拌しながら 5 % 硫酸マグネシウム水溶液 に添加して生成した共重合体を沈殿せしめ、次 いで沈殿した共重合体を分取した後洗浄、脱水 および乾燥の各処理を行ない粉末状の比較重合 体(C-1)を得た。

# 比較重合体(C-2)の製造:

二段重合体( I - 1 )の製造において、 (A) 成分として用いた混合物の代りにメテルメタクリレート6 0 部、プテルアクリレート1 5 部およびターシャリドデシルメルカブタン 0.1 部を用い、且つ (B) 成分としてメテルメタクリレート2 0 部およびプテルアクリレート5 部を用いる以外は二段重合体( I - 1 )の製造と同じ条件で製造し、最終的に粉末状の比較重合体( C - 2 )を得た。

## 比較重合体(C-3)の製造:

二段 重合体( I - 1 ) の製造において、 (A) 成分として用いた混合物の代りにメチルメタクリレート 7 0 部およびターシャリドデシルメルカブタン 0.1 部を用い、且つ (B) 成分としてメ

( 17 )

特開平 1-215846(6)

チルメタクリレート 1 0 部およびプチルアクリレート 2 0 部を用いる以外は二段取合体( 1 ー 1 )の製造と同じ条件で製造し、最終的に粉末状の比較重合体 ( C - 3 )を得た。

比較重合体(C-4)の製造:

二段重合体(B-1)の製造において、(A)成分として用いたメチルメタクリレート80部およびプチルフクリレート15部の代りにメチルメタクリレート60部およびエチルアクリレート15部を用い、且つ(B)成分としてブチルアクリレート25部を用いる以外は二段重合体(I-1)の製造と同じ条件で製造し、最終的に粉末状の比較重合体(C-4)を得た。比較重合体(C-5)の製造:

二段重合体(B-1)の製造において、(A) 成分として用いたメチルメタクリレート 8 0 部およびブチルアクリレート 1 5 部の代りにメチルメタクリレート 4 0 部およびエチルアクリレート 5 0 部を用い、且つ(B) 成分としてプチルアクリレート 1 0 部を用いる以外は二段重合体(19)

定結果を表にまとめて示した。

突拍例5~8、比較例?

二段重合体(B-1)を用い、その配合量を 表に示すように種々変更する以外は実施例1と 同じ条件で塩化ビニル系樹脂組成物を調製し各 種試験に供した。とれらの加工性の測定結果を 表に併せて示した。 (B-1)の製造と同じ条件で製造し、最終的に粉末状の比較重合体(C-5)を得た。

奥施例1~4、比較例1~6

上述した製造法によって得た二段重合体( 8 - 1 )~( B - 4 )および比較重合体( C-1 )~( C - 5 )から選ばれた 1 種の重合体 3 部を平均重合度 7 1 5 のポリ塩化ビニル 1 0 0 部、ジフテル錫マレエート 2 部、エポキシ系安定化助剤 1.5 部、滑剤 0.5 部と共にヘンシエルミキサーにて混合し、内温 1 2 0 ℃にてプレントを終了し、テストロールへの付着性、光沢、透明性およびゲル化特性の試験に供した。

また上記へンシェルミキサーにて混合する前の配合物にさらにジオクチルフタレート40部を加え、器蟹への付着性、軟質分散性、光沢および透明性の試験に供した。

上記二段重合体または比較重合体を配合しない以外は同様の組成配合物についても同様の各種試験に供した。

上記の塩化ビニル系樹脂組成物の加工性の側 (20)

	图4-1-1-1-1-1-4-4-4-4-4-4-4-4-4-4-4-4-4-4	- 會合体			政	н	44			
/	1	I	の ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・		サストロール		斯斯	4	ゲル化特性	存存
/	<b>第</b>	中中 (新	世史	教質分散性		K K	全光線透過率	商 (%)	T max	M max (ko-m)
附落包1	(1-1)	3	O	0	0	0	88.5	9	0.25	530
2 .	(1-2)	•				*	. 87	6.4		540
8	(1-3)	2	•					6.2	0.3	530
4	(1-4)		•		0	•	9.8	8.8		525
元数包1	1	1	0	0		٥	84	6.3	1	500
2 .	(0-1)	m	۷	×	٥	0	88	5.8	0.4	520
6	(C-2)	•	0	٥	0		88.4	5.6	0,35	530
4	(c-3)	•	٥	•	٥	•	98	6.2	0.3	
. 5	(6-4)	•	0	0	•	٥	8.2	18	0.45	520
9	(c-2)		٧	٥	×	×	09	3.0	-	
東施例5	(1-1)	-	0	0	0	0	88.4	9	0.3	525
9 ,	•	10	•			ŧ	8.2	6	0.2	630
	<b>a</b>	15	ħ.	0	0	•	80.	10	•	800
œ •	•	25		•	•	0	78.4	16.5		006
北数包7		30	0	Δ.	Δ	,	7.0	2.1	•	1000

B

特閉平 1-215846(8)

# (発明の効果)

以上群述した通り、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、従来のものに比べ、成形時の加工特性が格段に優れると共に、軟質塩化ビニル樹脂系配合でも分散不良を起こさず、組成物から得られた成形物は、良好な透明性と表面特性を有しており、その工業的価値は極めて大である。

特許出願人 三菱レイョン株式会社 代理人 弁理士 吉 澤 敏 夫

(23)